PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-007596

(43)Date of publication of application: 14.01.1991

(51)Int.Cl.

C12P 21/06 // A61K 7/00 A61K 7/06 CO7K 15/20

(21)Application number: 01-143321

(71)Applicant: SEIWA KASEI:KK

(22)Date of filing:

06.06.1989

(72)Inventor: YOSHIOKA KAZUNARI

KAMIMURA YOICHI SHINTANI HIROSHI

(54) PRODUCTION OF KERATIN HYDROLYZATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a keratin hydrolyzate in high yield by reducing keratin a mercaptan to form a mercaptan oxide and reducing the oxide the mercaptan into the mercaptan by electrolytic reduction.

CONSTITUTION: Keratin such as wool is dispersed into an aqueous solution of mercaptan reducing agent such as thioglycolic acid in an alkali range of pH8-11, subjected to reaction of electrolytic reduction at 0-40°C at 0.5-30A current value for 8-100 hours, disulfide bond of cystine in keratin is reduced and cleft and mercapto group is formed to give a reduced substance. Then electrolytic reduced substance is dialyzed to remove the remaining reducing agent, adjusted to pH4-10, reacted with a neutral protease such as papain at 30-60° C for 3-4. hours to give a keratin hydrolyzate having 200-20,000 average molecular weight. The mercapto group of the keratin hydrolyzate is oxidized and disulfide bond is formed to produce a keratin hydrolyzate.

⑲日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

◎ 公開特許公報(A) 平3-7596

SInt. Cl. 5	識別配号	庁内整理番号	❸公開	平成3年(199	1)1月14日
C 12 P 21/06 // A 61 K 7/00	J K	8214-4B 8413-4C 8413-4C			
7/06 C 07 K 15/20	X	8413-4C 8314-4C 8619-4H 審本語文	李馨 ·蒙·蒙·	寄求項の数 2	(全7百)

②発明の名称 ケラチン加水分解物の製造方法

②特 頭 平1-143321

②出 頭 平1(1989)6月6日

@発明者 吉岡 一成 大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号 株式会社成和化成

@発明 者 上村 洋 一 大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号 株式会社成和化成

•

@発 明 者 新 谷 博 大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号 株式会社成和化成

内

切出 願 人 株式会社成和化成 大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号

四代 理 人 弁理士 三輪 鐵雄

明田田

1.発明の名称

ケラチン加水分解物の製造方法

2.特許請求の範囲

(i) ケラチンを水系熔媒中でメルカプタン類に より遠元し、ついでタンパク加水分解酵素によ り加水分解する分子中にメルカプト器を有する ケラチン加水分解物の製造方法において、

上記のケラチンを水系溶媒中でメルカプタン 類により選元する際に、上記選元液に電解選元 を行い、ケラチンがメルカプタン類により選元 されることによって生成したメルカプタン類の 酸化物を、上記電解選元によりメルカプタン類 に選元することを特徴とするケラチン加水分解 物の製造方法。

(2) 請求買1に記載の方法によって得られたケ ラチン加水分解物のメルカプト基を酸化して、 ジズルフィド結合を生成させることを特徴とす るケラチン加水分解物の製造方法。

3.発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はケラチン加水分解物の製造方法に関す 5。

〔従来の技術〕

ケラチンに含まれるシスチンのジスルフィド結合(SS結合)をメルカブタン類により選元して、ジスルフィド結合を開裂し、メルカブト基(一SH差)を生成させて、シスチンをシステインに変換し、ついでタンパク加水分解酵素により、メルカブト基を保持しつつケラチンを加水分解して、分子中にメルカプト基を有する水溶性のケラチン加水分解物を製造する方法は、既に特公昭55-38358号公報において明らかにされている。

しかしながら、ケラチンにメルカプタン類を加えて選元しただけでは、かなりの不溶成分が残り、水に可溶なケラチン選元物の収量が少なく、また、ケラチンを選元するには、ケラチンのジスルフィド結合に対して、通常、化学当量で数10~100 倍の大過剰の選元剤を必要とし、また尿素や塩酸グァニジンなどのタンパク変性剤を必要とする。

ヒドロキシメチルフォスフィンなどの特に選元効 - 率の高いと言われている試薬を用いる場合には、 図元剤量を低波することができるが、それでもコ. ストが非常に高くなる。

また、大量の惡臭を有するメルカプタン類や高 COD、BODのタンパク変性剤を含む廃液の処 理も、実用上大きな問題となる。

(発明が解決しようとする課題)

上記のように、分子中にメルカプト基を有する ケラチン加水分解物を製造する場合には、その選 元工程におけるケラチン選元物の収率が低く、そ の結果、分子中にメルカプト基を有するケラチン 加水分解物の収率が低くなり、しかも大量の還元 剤やタンパク変性剤を必要とし、その廃液処理に も実用上大きな問題を有していた。

したがって、本発明は、上記の分子中にメルカ プト基を有するケラチン加水分解物の製造方法に おいて、その選元工程で生じる諸問題を解決し、 **高収率で分子中にメルカプト基を有するケラチン**

的平街反応であるため、ケラチンを返元すること によって生成したメルカプタン類の酸化物(ジチ オ化合物)を質解還元によってメルカプタン類に 還元し、ケラチンの還元が行われている還元液中 のメルカプタン類の酸化物(ジチオ化合物)の温 度が低波すると(実質的に常にりとなる)、斑や かな条件下でもケラチンを従来より速い速度で選 元することができるようになる。また、選元剤の メルカプタン類が作用し得るケラチン中のジスル フィド結合部位を実質的に 100%近く選元するこ とができるようになる。

また、従来では、ケラチンの還元が行われてい る還元液中の溶存酸素により、還元期のメルカブ タン類や一旦選売されたケラチンが酸化されて、 ジチオ化合物に逆戻りする現象が見られたが、本 発明では、健解還元により、常時還元が行われる ので、洛存酸素によるメルカプタン類の酸化や一 旦還元されたケラチンの酸化が実質的に防止され

したがって、従来では、還元液中の溶存酸素を

もっとも、選元剤としてジチオスレイトールや… 加水分解物を得ることができ、しかも、選元に用 いるメルカプタン類の使用量を低波できる製造方 法を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明は、分子中にメルカプト基を有するケラ チン加水分解物の製造方法において、ケラチンを 水系溶媒中でメルカプタン類により運元する際に、 上記還元液に電解還元を行い、ケラチンがメルカ プタン類により選元されることによって生成した メルカプタン類の酸化物(ジチオ化合物)を、上 記憶解選元によってメルカプタン類に選元するこ とにより、上記目的を達成したものである。

上記のようにメルカプタン類によりケラチンの 還元が行われている液 (本発明においては、これ を還元波という)を電解還元することによって、 分子中にメルカプト基を有するケラテン加水分解 物を高収率で得ることができ、かつ還元に用いる メルカプタン類の使用量を低減できるのは、次の 理由によるものである。

すなわち、ケラチンが還元される反応は、可逆

塩塩元液中から追い出すためにチッ素ガスなどの 不活性ガスを逗元液中に吹き込んだり、あるいは 溶存酸素による酸化を促進する微量の重金属イオ ンを封鎖するためにEDTAなどのキレート剤を 抵加することなどが行われていたが、本発明によ れば、それらが不要になる。

また、系中に溶解したケラチンとメルカプタン 短との反応によって生成するジスルフィド化合物 も、電解還元により選元されるので、選元以後の 処理によるメルカプタン類の除去が完全に行える ため、生成物にメルカプタン臭が残らない。

さらに、木発明によれば、反応に用いた還元液 は、反応後もその液中に含まれているメルカプタ ン類が酸化されていないために、必要に応じてメ ルカプタン類を追加したり、あるいはpH調整な どの処理によって繰り返し使用することができる。

メルカプタン類を含む液は、通常メルカプタン 鎖特有の悪臭があり、また尿素などのタンパク変 性剤が用いられる場合には、COD、BODが高 く、その廃液処理に多大の問題を生じることにな ったが、本発明によれば、逗元剤を繰り返し使用 することができるので、廃液処理面での問題も解 (構される。

世解還元においては、選元は陰極で生じ、酸化 は陽極で生じる。したがって、本発明のように選 元を目的とするときには、陰極塔に前記の選元液 (メルカプタン類によりケラチンの国元が行われ ている液)を入れ、脳極槽には電解質〔たとえば 硫酸(濃度3%)〕を入れ、両者の間をイオン交 換膜などで隔離することによって電解選元が行わ れる。このような目的に使用する電解選元装置と しては、たとえば協決アイオニクス社製のMAR K-IL2室流動型電解装置がある。電解選元時 の条件は、装置の規模、特に陸極の実質表面積や 洗速、装置の規模と液量の関係、さらには選元に. よって陰極から発生する水素ガスの泡による効率 の低下などによっても異なるが、通常、0.5~30 Aの電流値で、B~100時間程度の条件下で電解 選元が行われる。

本発明を実施するに際し、ケラチンとしては、

どの園塵性の中性タンパク加水分解酵素などがあ ばられる。

ケラチンの選元は、ケラチンをアルカリ域に調整したメルカプタン類(選元剤)の水溶液に入れ、 ②押下に、0~40℃の温度でケラチン中のシスチ ンのジスルフィド結合を選元切断してメルカプト 法を生成させることによって行われる。

この遠元時の反応液(つまり、遠元液)の液性はpH8~11に保つのが望ましく、そのため、遠元時に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアなどのアルカリ剤を液中に添加して、液性を上記pHに調整するのが好ましい。

タンパク加水分解酵素による加水分解は、ペプシンなどの酸性タンパク加水分解酵素を用いる場合はpH1~4の範囲に調整し、パパインなどの中性タンパク加水分解酵素を用いる場合はpH4~10の範囲に調整して、通常、30~60℃の温度で3~48時間の反応時間で行われる。

通常、タンパク加水分解酵素による加水分解で は、電解還元後の反応液を透析に付して、残存す

羊毛などの歌毛、毛髪、羽毛、爪、角、蹄などを 構成するケラチンがいずれも使用可能であるが、 入手が容易であるという観点から、羊毛が特に好 ましい。

本発明において選元刑として使用するメルカプタン類としては、たとえばチオグリコール酸またはその塩、メルカプトエタノール、チオグリセリン、チオサルチル酸、ピリチオン、システアミン、塩酸システアミンなどのシステアミンまたはその塩、グリセリンモノグリセリド、チオリンゴ酸、チオ乳酸、ジチオスレイトールなどがあげられる。これら以外にも、分子量200~300程度までのメルカプタン類であれば使用することができる。

また、本発明において週元後の加水分解に使用するクンパク加水分解酵素としては、たとえばペプシン、プロクターゼA、プロクターゼBなどの酸性タンパク加水分解酵素、パパイン、プロメライン、サーモライシン、トリプシン、プロナーゼ、キモトリプシンなどの中性タンパク加水分解酵素、スプチリシン、スタフィロコカスプロラアーゼな

る選元剤を除去してから、pH調整をし、タンパク加水分解酵素により加水分解するが、スプチリシンなどのように、酵業が選元剤の存在下でも活性を失わない場合には、メルカプタン類を溶解した液にケラチンと酵素を同時に添加し、電解選元を行うと同時に加水分解を行うこともできる。

得られるケラチン加水分解物は、通常、平均分子量200~20,000の範囲にされる。これはその範囲のものが毛髪への吸着性や皮膚への現和性が優れていることと、水溶性であって取扱いが容易であるからである。

上記のようにして得られたケラチン加水分解物は、分子中にメルカプト基を有するので、このケラチン加水分解物を希薄水溶液の状態で毛髪上に塗布または吹きつけ、抜毛髪をロッドに巻きつけて水分を乾燥させると、抜加水分解物中のメルカプト基が空気中の酸素あるいは酸化剤によって酸化され、層状に接しているケラチン加水分解物の他の分子のメルカプト基と架構してジスルフィド結合を生成し、毛髪をカールしたままの状態でそ

のうえに核膜を形成する。そして、この核膜は、 ケラチン加水分解物の分子量が高い場合、水不符 性となる。

しかも上記のケラチン加水分解物は、その分子中にアミノ基およびカルボキシル基を有するので、それらがそれぞれ毛髪を構成するケラチン中のカルボキシル基およびアミノ茲と結合して遺塩するため、毛髪との結合が強固になり、水洗しても水不溶性であることと相まって容易には難脱しない。

このようにして、本発明によって得られるケラチン加水分解物は、毛髪に損傷を与えることなく、好適なウェーブ効果ないしはセット効果を付与し、しかもその効果を長期間持続する。したかって、このケラチン加水分解物を水その地の溶剤に溶解して、パーマネントウェーブ用剤またはセット剤として使用することができるし、また、このケラチン加水分解物を在来のパーマネントウェーブ用剤やセット剤に配合してその効果を高めることができる。

また本発明のケラチン加水分解物は毛髪に類似

また、上記のように、ケラチンを水系溶媒中でメルカプタン類により還元する際に、その還元液を質解還元することによって得られたメルカプト 益を有するケラチン加水分解物を酸化することに より、つまり、上記ケラチン加水分解物のメルカ プタト巻を酸化して、ジスルフィド結合を生成さ した化学構造を有するので、これを毛髪に使用した際に従来の樹脂系セット剤のような異和癌を感じさせないし、またペプチド結合を有するので、 通気性を有し毛髪をむれさせることがない。

そして、本発明のケラチン加水分解物は、天然のタンパク質であるケラチンから誘導されるものであるから毛髪や皮膚に対する安全性が高く、また、メルカプト基に基づく還元性により、たとえばチオグリコール酸などのように刺激性や悪臭を有する物質が配合されている化粧品に配合すると、それらの刺激性や悪臭を低減する効果がある。

もとより、通常のペプチド(タンパク質加水分解物)と同様に毛髪のコンディショニング効果や 毛髪を保護・強化する作用を有していて、毛髪に 吸着して、毛髪に艶、柔軟性、潤いを付与し、毛 髪の損傷を防止し、かつ損傷した毛髪を回復させ る作用を有している。

また、皮膚に対しても親和性を有していて、皮膚に潤いと艶を付与し、かつ皮膚をなめらかにする。

せることにより、高収率で高品質のジスルフィド 結合を有するケラチン加水分解物を得ることがで きる。

上記酸化には、酸素または空気などの酸素を含んだガスをメルカプト基を有するケラチン加水分解物の水溶液中に吹き込むか、あるいは、過酸化水素、臭素酸ナトリウムなどの臭素酸塩、その他の酸化剤が使用される。ただし、酸化反応による剛生物が少なく、高収率でメルカプト基をジスルフィド結合に酸化し、反応後の系中に他の反応生成物を生じさせないようにするためには、酸素を含んだガスを吹き込む方法と過酸化水素を用いて酸化する方法が適している。

酸素または酸素を含んだガスを吹き込む方法では、泡ができるだけ細かくなるようにして吹き込み、かつ呪神するのが好ましい。酸化は窒温で行うことができ、また、その際の液性としては、pH2~9、特にpH5~8にするのが好ましい。また、その際に、狭、網、ニッケル、コバルト、スズなどの重金属イオンを微量に存在させると、

酸化を促進するので、酸化が速くなる。

過酸化水素を用いて酸化する場合、過酸化水素の番は、1当量程度を必要扱小限とし、過剰な酸化を防止するため、酸化時の温度は0~40℃、好ましくは0~30℃で、必要に応じて冷却するのが好ましく、また、酸化反応は、通常、2~24時間復拌下に行われる。

上記のようにメルカプト基を酸化してジスルフィド結合を生成させたケラチン加水分解物とほぼ同様の用途に使用できるが、メルカプト基を有しないので、返元性がないため、単独でセットこののようなジスルフィド結合を有するケラチン加水の用途としては、ヘアコンディショナー、ファックに毛利、脱毛、ヘアローション、加、シャンプ・、カリーム、スキンクリーム、洗餌、スキンクリーム、洗餌

证极随肢:各 1.8 d m

つぎに得られた波液を限外濾過器 【アミコン社製、402型セル、ダイアフローメンプランUM-10 (分面分子量10,000) 】を使用して限外濾過することによって、反応生成物の濃度を高くするとともに、尿素と選元剤を含む溶媒を遮去した。400m & まで濃縮し、得られた濃縮液をセロファン透析チューブに詰め、0.1 N ギ (類) 敵 5 & で 8 時間透析し、さらに 0.1 N ギ 酸 5 & で 8 時間透析した。

つきに水酸化ナトリウムでこの液のpHを8にして、スプチリシン(菌産性の中性タンパク加水分解酵素)を10mg加えて45℃で30分間加水分解を行った。塩酸でpH2にし12時間静健してスプチリシンを失活させた後、再度pHを6にし電気透析して脱塩した。

使用された電気透析装置は、下記のとおりであ z

型式:DO-Cb 〔帝人エンジニアリング料型〕 膜名称:セレミオンCMVおよびAMV 〔旭硝

利、フェイスローション、フェイスクリーム、角質除去剤などに使用され、また、 遠元剤と併用してパーマネントウェーブ用類 1 剤または第 2 剤、セット剤などにも使用することができる。

[寒旌例]

つぎに実施例をあげて本発明をさらに詳知に説 明する。

灵旋例1

8 N 尿素 2 & に50 % チオグリコール酸アンモニウム50 8 を加え、水酸化ナトリウムで p H 9.0 にした液に粉砕した 羊毛 100 g を加えて分散させた後、この選元液を電解運元装置に通液し、電流 1 A でこの処理を 3 日間行ったのち、健過して残変を除去した。

使用された電解還元装置は、下記のとおりであ る。

装 置 名:福浅アイオニクス餅製、MARKー いし2 室旋動型電解装置

子姆製、商品名)

膜寸法:18cm×12cm

组込膜数:10対

電圧:30 V

陽極被:硫酸ナトリウム水溶液(無水硫酸ナト リウムとして約5%)

陰極液:硫酸ナトリウム水溶液(無水硫酸ナト リウムとして約5%)

得られた溶液を液圧濃縮して、濃度20%のケラチン加水分解物を得た。残査の乾燥重量より求めた収率は56%であった。そして、このケラチン加水分解物の分子量をゲル建過により測定したところ、平均分子量は 2,500であった。また、得られたケラチン加水分解物をSーカルボキシメチル化したのち、アミノ酸分析により、Sーカルボキシメチルシスティンを定量したところ、全アシルがであり、得られたケラチン加水分解物中のシスティン量(つまり、メルカブト基を有するアミノ酸の量)が 9.7モル%であることが明らかにされた。

比较例 1

表 美国地区 1996年底

世界返元を行わなかったほかは実施例1と間様にして緩度20%のケラチン加水分解物の水溶液を得た。収率は37%であった。得られたケラチン加水分解物のゲル濾過法による平均分子量は1,900であり、また、得られたケラチン加水分解物をSーカルボキシメチルとスティンを定量したり、Sーカルボキシメチルシスティンを定量したところ、全アミノ酸中、8.6モル%であった。

このように、この比較例1では、実施例1に比べて、収率が低く、また、得られたケラチン加水分解物のシステイン量が少なかった。これは、比較例1の場合、実施例1に比べて、還元・溶解が充分でないため、収率が低くなり、また選元が充分でないため、システイン量が減少したことによるものである。

比较例 2

チョグリコール酸アンモニウムの使用量を増蛋 し、50%チョグリコール酸アンモニウムを 100 g にし、電解還元を行わなかったほかは実施領1と

施例1と同様に電気透析して脱塩し、被圧流額して、温度20%のケラチン加水分解物の水溶液を得た。 残在の乾燥重量より求めた収率は58%であった。 得られたケラチン加水分解物のゲル濾過法による平均分子量は 1.200であり、また、 得られたケラチン加水分解物を S ーカルボキシメチル化したのち、アミノ酸分析により、 S ーカルボキシメチルシスティンを定量したところ、全アミノ酸中、9.8モル%であった。

比較例3

電解退元を行わなかったほかは実施例 2 と同様にして機度20%のケラチン加水分解物の水溶液を得た。収率は35%であり、実施例 2 に比べて収率が低かった。得られたケラチン加水分解物のゲル・ は過法による平均分子量は 950であり、 また 得られたケラチン加水分解物を S ーカルボキシメチルシスティンを定量したところ、 金アミノ 酸中、 8.5モル%であり、 平均分子量、 システィン量とも、実施例 2 に比べて低かった。

同様にして確度20%のケラチン加水分解物の水溶液を得た。収率は42%であった。得られたケラチン加水分解物のゲル連過法による平均分子量は 2.100であり、また、得られたケラチン加水分解物を S ーカルボキシメチル化したのち、アミノ酸分析により、 S ーカルボキシメチルルシスティンを定量したところ、金アミノ酸中、 8.6モル%であった。この比較例 2 では、選元剤のチオグリコール酸アンモニウムを増量したが、それでも収率は実施例 1 に及ばず、選元剤の増量だけでは本質的な解決策とならないことを示していた。

実施例2

水2 2 に塩酸システアミン25gを加え、水酸化ナトリウムでpH 9.0にした液に、粉砕した羊毛100gとスプチリシン50mgを加えて分散させた後、この還元被を実施例1と同様の電解還元装置に通液し、電流1Aでこの処理を3日間行ったのち、減過して残査を除去した。

つぎに、塩酸でpH2にし12時間辞還してスプチリシンを失活させた後、再度pHを6にし、実

比較例 4

塩酸システアミンの使用量を増置し、塩酸システアミンを50gにし、電解週元を行わなかったほかは実施例2と同様にして機度20%のケラチン加水分解物の水溶液を得た。収率は38%であり、実施例2に比べて収率が低かった。得られたケラチン加水分解物のゲル濾過法による平均分子量は1.000であり、また、得られたケラチン加水分解物をSーカルボキシメチル化したのち、アミノ酸分析により、Sーカルボキシメチルシスティンを定量したところ、全アミノ酸中、8.6モル%であり、平均分子置、システィン量とも、実施例2に比べて低かった。

実施例 3

実施例1で得られたメルカプト基を有するケラチン加水分解物(平均分子量2,500で、Sーカルポキシメチルシスティン量9.7モル%)の温度20%水溶液をpH7.0に調整して、この水溶液に酸素を200ml/分で12時間吹き込んだ。

得られたケラチン加水分解物の分子量をゲル滤

過により測定したところ、平均分子量は5,000で あって、敵化により分子量が増加していた。

また、得られたケラチン加水分解をSーカルボ キシメチル化操作をしたのち、アミノ酸分析によ り、 Sーカルボキシメチルシステインを定量した ところ、Sーカルボキシメチルシステインは検出 されず、アミノ酸分析によるシスチン量は、9.7 モル%であって、メルカプト基が酸化され、ジス ルフィド結合が生成していることが確認された。 〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明によれば、ケラチン加水分解物の収率が向上する。また、得られる ケラチン加水分解物中のシステイン量、つまりメ ルカプト基を有するアミノ酸量も増加する。

また、本発明によれば、国元液中の不悟性ガスの吹き込みやキレート剤の添加が不要になり、また、 図元液の再使用が可能なので、 豆元剤の使用 量が減少すると共に、 廃液処理の問題も解消する。

> 特許出願人 株式会社 成和化成 代理人 弁理士 三 鎗 斑 雄

[公報種別] 特許法第17条の2の規定による補正の掲載 [部門区分] 第1部門第1区分 [発行日] 平成9年(1997)4月28日

【公開番号】特開平3-7596 【公開日】平成3年(1991)1月14日 【年通号数】公開特許公報3-76 【出願番号】特願平1-143321 【国際特許分類第6版】 C12P 21/06 C07K 14/47

7/06
[FI]
C12P 21/06 9452-4B
C07K 14/47 8517-4H
A61K 7/00 J 9271-4C
K 9271-4C
X 9271-4C
7/06 8615-4C

华 祝 袖 正 专

平成8年4月10日

T.

特許庁長官閥

// A61K 7/00

L.事件の表示

平成1年特許緊第1 4 3 5 2 1号

2接正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府東大阪市布市町1丁目1番11号

名称 株式会社 成和化成

代数者 古 岡 正 人

3.代理人 〒550 電話 06 (531) 8277

住所 大阪市西区北地江一丁目1番83号

袋田ピル四ッ線草

氏名 弁理士 (7806) 三 翰 壁 却

4. 棚匠の対象

(1) 明都者の「存許請求の範囲」の領

5.補正の内容

別紙の通り

6. 総付書類の目録

(1)「特許請求の範囲」を記載した書面

特許請求の範囲

「(II) ケラチンを水系倍基中でメルカブタン類により超元し、ついでタンパク加水分解除率により加水分解する分子中にメルカプト基を有するケラチン加水分額物の製造力性において、

上記のケラチンを水系溶媒中でメルカブタン類により選元する際に、上記録 元液に電解選元を行い、ケラチンがメルカブタン類により選元されることによって生成したメルカブタン類の酸化物を、上記報解遅元によりメルカブタン類に過元することを特徴とするケラチン加水分解物の配塞方法。

(3) 韓求夏1 に記載の方法によって得られたケラチン加水分解物のメルカプト 基を配化して、シ<u>ス</u>ルフィド給合を生成させることを特徴とするケラテン加水 分射物の製造方法。」

以上